

РОГОЖНИКОВ Денис Александрович

**КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СУЛЬФИДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых и цветных металлов»
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:	Карелов Станислав Викторович, доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Скопов Геннадий Вениаминович, доктор технических наук, ООО «УГМК-Холдинг» (г. В-Пышма), заместитель технического директора по металлургии Скопин Дмитрий Юрьевич, кандидат технических наук, ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (г. Медногорск), главный металлург
Ведущая организация:	ОАО «Уралгипромет», (г. Екатеринбург)

Защита диссертации состоится «21» июня 2013 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, зал Ученого Совета института материаловедения и металлургии, аудитория Мт-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат диссертации разослан « » мая 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Переработка низкосортного, неразделяемого традиционными методами селекции сульфидного сырья приводит к возникновению проблем на стадиях обогащения и металлургической переработки – усложнению схем извлечения цветных металлов, что влечет за собой значительные потери ценных компонентов.

Меры, направленные на разработку многостадийных схем обогащения, зачастую не только не приносят желаемого эффекта, но и приводят к повышению энерго- и ресурсоемкости технологий, увеличению циркуляционных объемов полупродуктов отдельных стадий и циклов, низкому извлечению цветных металлов, накоплению не утилизируемых низкосортных коллективных промпродуктов. Все это негативно сказывается на экономических показателях производства.

При флотоселекции полиметаллического сульфидного сырья с целью повышения качества получаемых медных и цинковых концентратов в определенных узлах схемы выводят небольшие объемы труднообогатимых коллективных промпродуктов, представляющих собой сложные неразделяемые сульфидные соединения. Попытки вовлечения подобного сырья в цикл действующего металлургического производства успеха не имели.

Внедрение новых гидрометаллургических технологий, являющихся, по сравнению с традиционными процессами, более перспективными с экологической и экономической точек зрения применительно к данному низкосортному сульфидному сырью, представляется перспективным приемом решения обозначенной проблемы.

Предлагаемая технология азотнокислотного выщелачивания трудновскрываемого полиметаллического сырья позволит не только интенсифицировать процесс, но и повысить извлечение металлов в раствор при малом расходе реагентов.

Цель работы:

Изучение особенностей протекания процесса азотнокислотного выщелачивания полиметаллических сульфидных промпродуктов и дальнейшего постадийного селективного выделения ценных компонентов из образующихся растворов.

Задачи исследований

1. Исследовать основные физико-химические и кинетические особенности протекания процессов вскрытия многокомпонентных сульфидных промпродуктов азотной кислотой с целью перевода меди и цинка в раствор, концентрирования благородных металлов в осадке.

2. Подобрать оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания ценных компонентов из сульфидного сырья.

3. Выявить технологические особенности выделения железа из продуктивных растворов с использованием нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) и сорбционной очистки от меди на катионите Lewatit Monoplus TP-220.

4. Определить оптимальные условия процесса электроэкстракции меди из полученных растворов с учетом содержания в них нитрат-ионов.

Методы исследований

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов математического планирования эксперимента, моделирования, специальных пакетов компьютерных программ управления и сбора данных (HSC Chemistry 6, Statistica 7.0, Microsoft office и др.).

Применены методы потенциометрического титрования (титратор потенциометрический Аквилон АТП-02), потенциодинамические методы (потенциостат IPC – Pro M).

Анализ исходного сульфидного сырья, продуктов и получаемых полупродуктов проводили с использованием аттестованных методов: спектрофотометрический (AnalytikJena Lambda Specord 250), рентгенофлуоресцентный (Shimadzu EDX-720), рентгенофазовый (Shimadzu XRD-7000C), атомно-абсорбционный анализ (AnalytikJena novAA-300), металлографический (микроскоп PZO с компьютерной приставкой Nb-lab), электронно-микроскопический (электронный микроскоп JEM 2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca) и др.

Достоверность полученных результатов базируется на применении аттестованных физико-химических методик анализа при проведении технологических исследований в аккредитованной центральной лаборатории ООО «Производственная группа «Цветметтехнология» с использованием сертифицированного аналитического оборудования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамической оценки реакций, протекающих при азотнокислотном выщелачивании сульфидных промпродуктов.
2. Выбранные оптимальные параметры ведения процесса азотнокислотного выщелачивания коллективных промпродуктов.
3. Кинетические закономерности азотнокислотного растворения основных сульфидов металлов, содержащихся в исследуемом сырье.
4. Параметры и показатели электроэкстракции меди из сульфатно-нитратных растворов.
5. Схема азотнокислотной гидрометаллургической переработки многокомпонентных сульфидных промпродуктов.

Научная новизна

Определена вероятность протекания реакций окисления сульфидной серы ($E > 0,9$ В) при азотнокислотном выщелачивании коллективных промпродуктов на основе построения диаграмм Пурбэ.

Получены кинетические характеристики основных сульфидных минералов (порядки реакций: $n_{\text{CuFeS}_2} = 0,54$, $n_{\text{ZnS}} = 0,53$, $n_{\text{FeS}_2} = 0,54$; константы скорости процессов растворения: $k_{\text{CuFeS}_2} = 2$, $k_{\text{ZnS}} = 2,8$, $k_{\text{FeS}_2} = 5,9$), подтверждающие, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

Проведены потенциодинамические исследования электроэкстракции меди из нитратных растворов, позволившие получить новые данные о влиянии состава электролита, плотности тока и температуры процесса на катодную поляризацию меди.

Практическая значимость

С использованием методов математического планирования эксперимента подобраны оптимальные параметры ведения процесса азотнокислотного выщелачивания коллективных промпродуктов, при которых можно обеспечить максимальное извлечение меди и цинка в раствор: соотношение Ж:Т=5; концентрация азотной кислоты 9,85 моль/дм³; продолжительность процесса 120 минут.

Разработаны и апробированы основные операции новой схемы комплексной гидрометаллургической переработки многокомпонентных сульфидных промпродуктов, основанной на азотнокислотном вскрытии полиметаллического сырья с переводом ценных компонентов в раствор и их дальнейшем селективном выделении в товарную продукцию.

Предлагаемая технологическая схема характеризуется отсутствием опасных отходов производства, в том числе выбросов оксидов азота вследствие их улавливания с одновременной регенерацией азотной кислоты.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при переработке схожих с исследуемым сырьем по минералогическому и фазовому составам коллективных низкосортных концентратов и промпродуктов, получаемых на обогатительных предприятиях Урала и Казахстана при переработке трудноразделяемых медно-цинковых руд.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на:

- XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники, Екатеринбург, 2009;
- Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения», Москва, 2010;
- I Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург, 2011;
- VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2011;
- Международной научно-практической конференции «XXI век: инновационные технологии в металлургии. Проблемы. Перспективы». Усть-Каменогорск, 2012.

Работа отмечена премией конкурса «Молодые учёные 2012» в рамках XVIII Международной промышленной выставки «Металл-Экспо`2012», Москва.

Личный вклад автора

Научно–теоретическое обоснование, постановка и непосредственное участие в проведении лабораторных и технологических исследований, анализе и обобщении полученных результатов при подведении итогов работы, в подготовке научных публикаций.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, входящих в перечень периодических изданий, рекомендованных ВАК РФ, а также 5 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников, состоящего из 116 наименований, 3 приложений.

Материалы диссертации изложены на 184 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 77, таблиц – 19.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, обозначены объект, основные цели и задачи исследований.

В первой главе приведены сведения об источниках и объемах образования многокомпонентных сульфидных промпродуктов, проанализированы известные способы вовлечения их в основной цикл производства.

Проведен анализ современных технологий металлургической переработки полиметаллического сульфидного сырья. Показана предпочтительность использования гидрометаллургических методов при переработке подобного сырья, характеризующегося низким содержанием ценных компонентов.

Представлены краткие сведения о наиболее распространенных гидрометаллургических технологиях с использованием сернокислотного, хлоридного, аммиачного и щелочного выщелачивания, в том числе в режиме бактериального и автоклавного способов, показаны основные достоинства и недостатки этих методов.

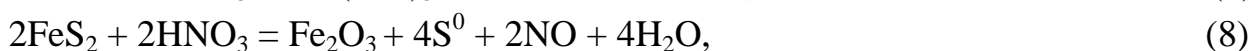
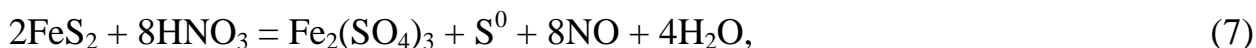
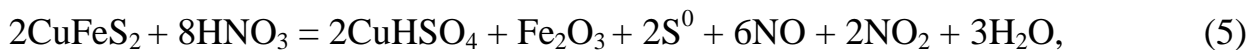
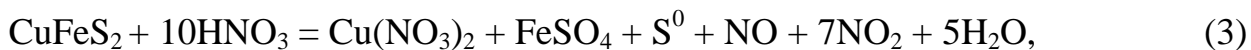
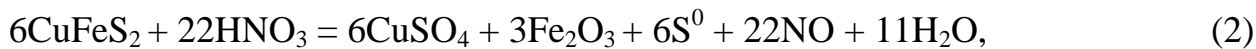
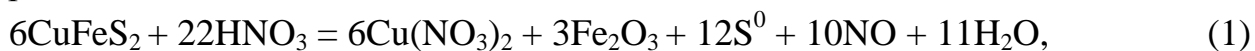
Обоснована перспективность использования в качестве выщелачивающего реагента азотной кислоты, обладающей рядом преимуществ, в сравнении с другими окислителями: энергетическая эффективность протекающих химических реакций; высокий окислительный потенциал системы; возможность утилизации отходящих нитрозных газов с регенерацией азотной кислоты.

Во второй главе приведены результаты исследования химического (таблица 1), фазового и минералогического составов использованных промпродуктов.

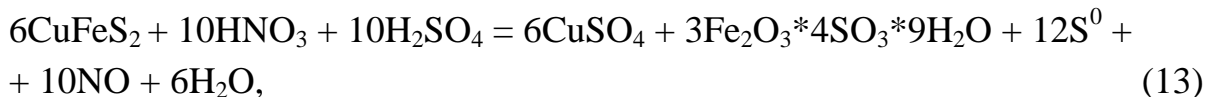
Таблица 1 – Химический состав исследуемого промпродукта, % масс.

Cu	Zn	S	Fe	As	Pb	Au, г/т	Ag, г/т	Ca	Mg	Al
6,37	9,21	46,3	33,57	0,21	1,18	11,50	81,30	1,72	0,24	0,10

По данным проведенного анализа наиболее представительными минералами в изучаемом сырье являются сфалерит, пирит, халькопирит и галенит. Их взаимодействие с азотной кислотой описывается следующими основными реакциями:



Выделяющаяся элементарная сера способна в азотнокислой среде окисляться, образуя сульфаты металлов, ярозиты, участвовать в реакции осаждения сульфида меди (II):



Построением диаграмм Пурбэ E–pH (рисунок 1) при помощи компьютерной программы «HSC Chemistry 6» выполнен анализ термодинамики реакций, протекающих при азотнокислотном вскрытии сульфидных минералов.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что для максимального перевода сульфидной серы в сульфатную форму, а меди и цинка в катионную, необходимым условием является ведение процесса по реакциям, протекающим при окислительном потенциале системы не менее 0,9 В. Взаимодействие сульфидов металлов с азотной кислотой приводит к ее разложению и образованию нитрозных газов.

Для поиска оптимальных показателей азотнокислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов применен метод математического планирования эксперимента в виде трехуровневой модели по трем независимым параметрам.

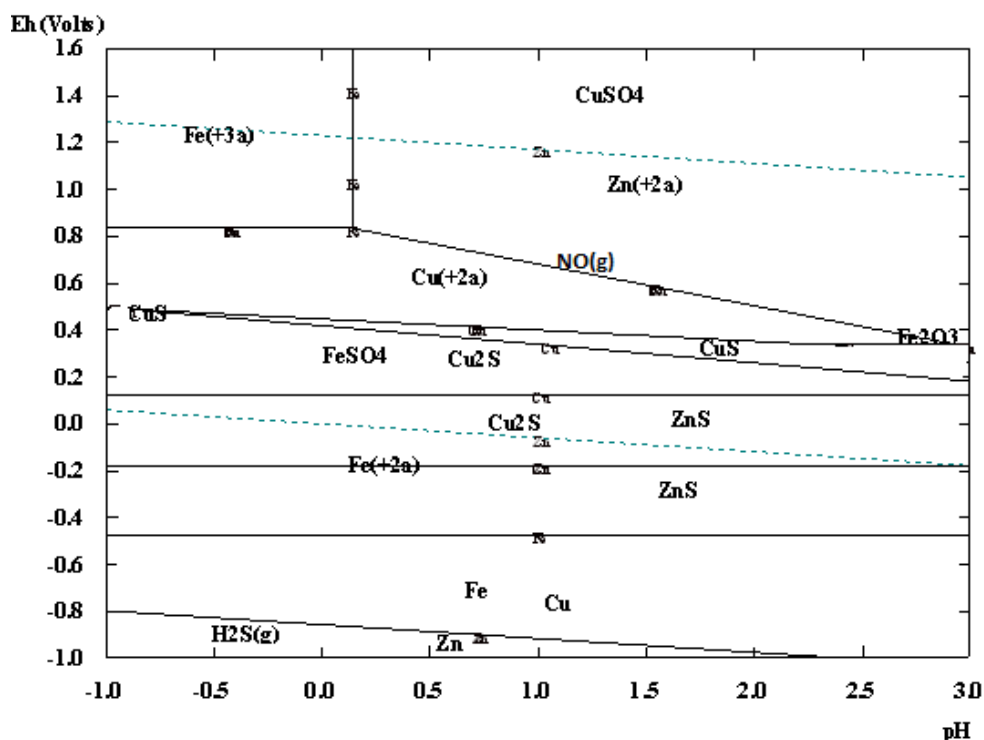


Рисунок 1. Совместная диаграмма существования соединений меди, цинка и железа при азотнокислотном окислении их сульфидов

Полученные результаты опытов обработаны в компьютерной программе «Statistica 7.0» в виде поверхностей отклика, где результирующими функциями являются значения извлечений меди, цинка и железа в раствор (Y_{Cu} , Y_{Zn} , Y_{Fe}). По технологическим соображениям выбраны следующие переменные параметры: отношение жидкого к твёрдому (Ж:Т) в пульпе (X_1), которое изменяли в пределах от 5 до 9; расход 57-% азотной кислоты (X_2) – 60-100 см³ при различном объеме воды (0-120 см³) на 20 г концентрата (концентрация азотной кислоты, моль/дм³); продолжительность выщелачивания (X_3) варьировали от 60 до 180 минут. Взаимодействие сульфидного сырья с азотной кислотой сопровождается интенсивным выделением тепла за счет протекающих экзотермических реакций, поэтому температуру в системе приняли в узком интервале 85 ± 5 °С и влияние ее на показатели процесса не исследовали.

Для каждой серии экспериментов вычислены значения коэффициентов множественной корреляции R , выведены уравнения регрессии с целью выявления адекватности полученных результатов и определения наиболее значимых параметров процесса.

При Ж:Т=5 (рис. 2) удастся быстрее достичь высоких показателей извлечения металлов в раствор, при этом такие результаты достигнуты уже при стехиометрическом расходе азотной кислоты, тогда как при Ж:Т=7 и более

необходим избыток выщелачивающего реагента и большая продолжительность процесса.

Выведенные уравнения регрессии показали, что из критериальных параметров наибольшее влияние на зависимые переменные уравнений оказывает расход азотной кислоты.

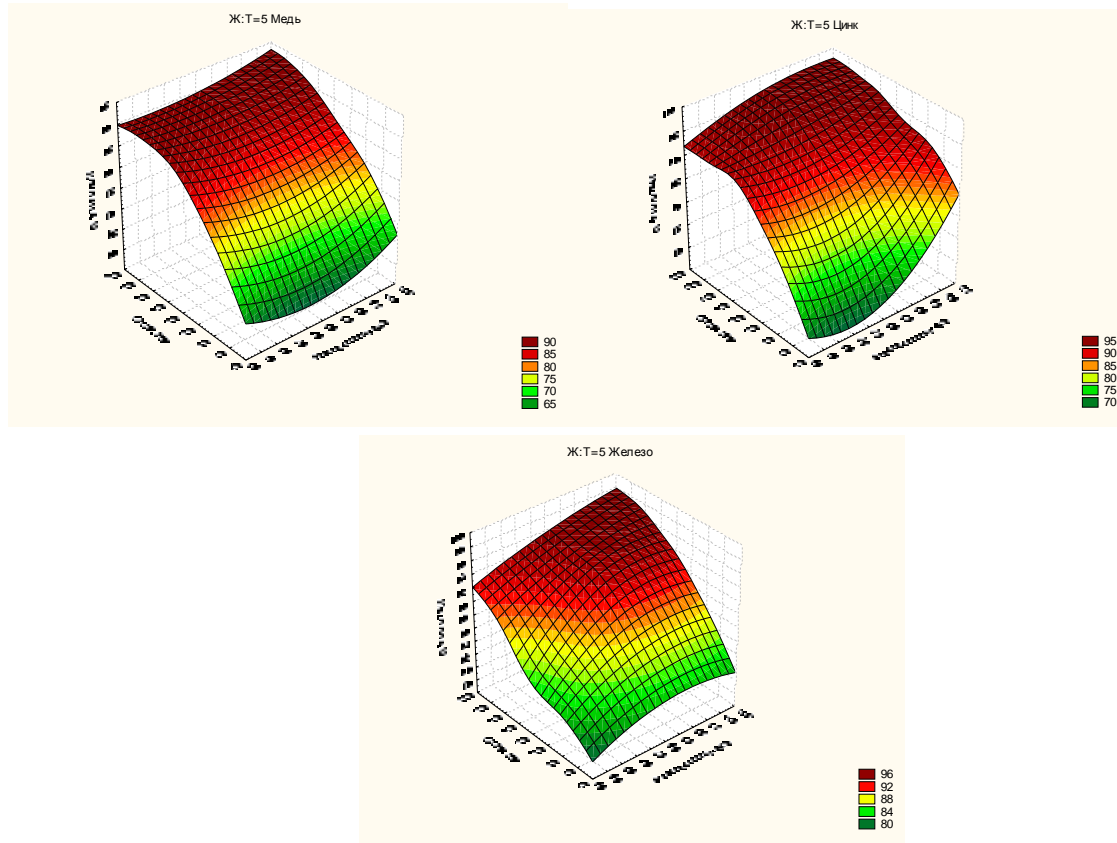


Рисунок 2. Зависимости извлечения меди, цинка и железа от времени и расхода кислоты при Ж:Т=5

При недостатке кислоты поверхности приобретают вогнутый вид, что отражает уменьшение окислительного потенциала системы. Очевидно, что нехватка выщелачивающего агента приводит к образованию поверхностных пленок, затрудняющих доступ кислоты к непрореагировавшим сульфидным частицам, вследствие чего возникают внутридиффузионные ограничения.

При стехиометрическом расходе азотной кислоты (концентрация $9,85 \text{ моль/дм}^3$, рис. 3), происходит существенное повышение окислительных условий в системе, о чем свидетельствуют выпуклые формы поверхностей. В результате, ограничив расход азотной кислоты до минимально возможного, удастся достичь высоких показателей выщелачивания при меньшей длительности процесса.

Регрессионный анализ показал, что при постоянном расходе азотной кислоты на переход металлов в раствор наибольшее влияние оказывает плотность пульпы.

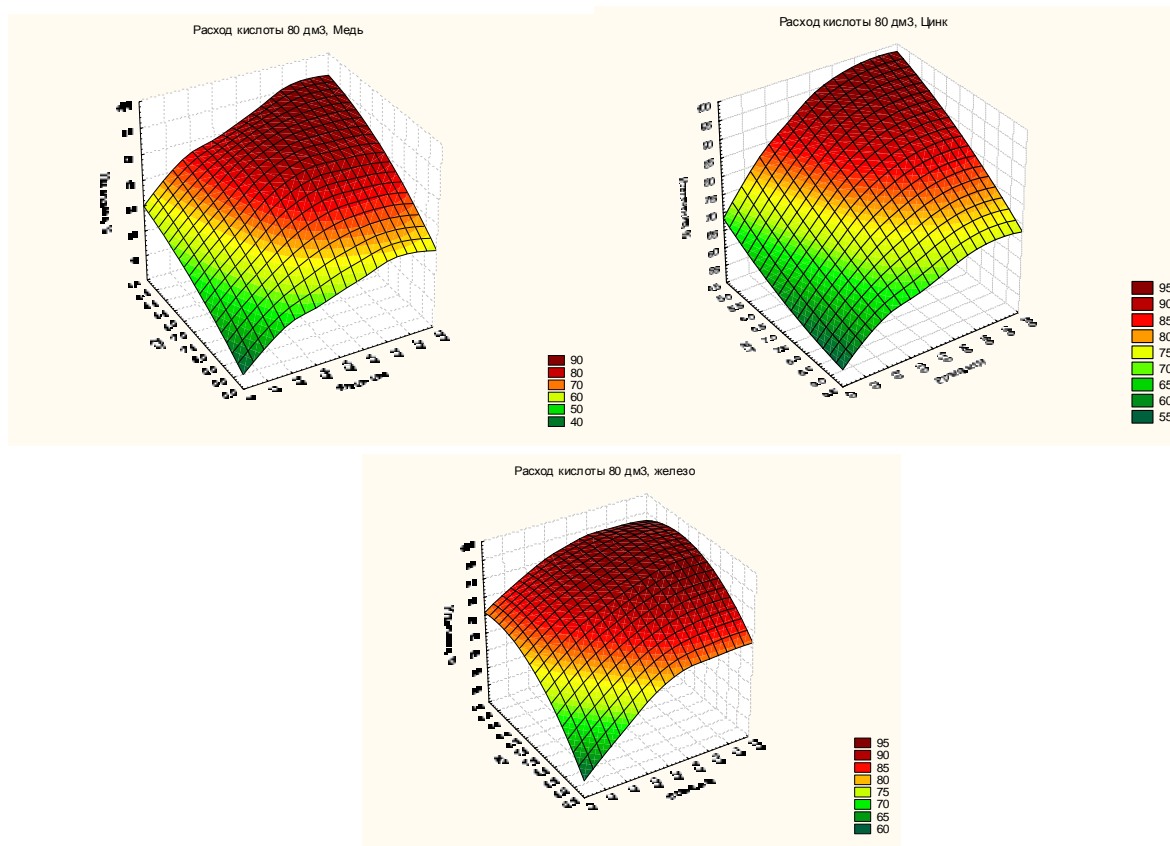


Рисунок 3. Зависимости извлечения металлов от времени и Ж:Т при расходе кислоты 80 дм³

Судя по виду поверхностей отклика (рис. 4), только по завершении 120 минут выщелачивания удастся достичь высоких показателей извлечения металлов в раствор (%: 90,24 Cu, 95,88 Zn, 93,40 Fe) при стехиометрическом расходе азотной кислоты.

Результаты математического планирования эксперимента в виде полных полиномов позволили оценить вклад каждого фактора в эффективность процесса выщелачивания:

$$R_{Cu} = 91,5 \%$$

$$Y_{Cu} = 119,83 - 11,185X_1 - 1,146X_2 + 0,623X_3 - 0,096X_1^2 + 0,004X_2^2 - 0,001X_3^2 + 0,119X_1X_2 + 0,250X_1X_3 - 0,029X_1X_3; \quad (15)$$

$$R_{Zn} = 96,7 \%$$

$$Y_{Zn} = 101,545 - 6,286X_1 - 0,785X_2 + 0,565X_3 + 0,005X_2^2 - 0,001X_3^2 + 0,041X_1X_2 - 0,001X_2X_3 - 0,18X_1X_3; \quad (16)$$

$$R_{Fe} = 94,8 \%$$

$$Y_{Fe}=146,534-7,106X_1-1,243X_2+0,208X_3-0,405X_1^2+0,003X_2^2+0,12X_1X_2+0,015X_1X_3. \quad (17)$$

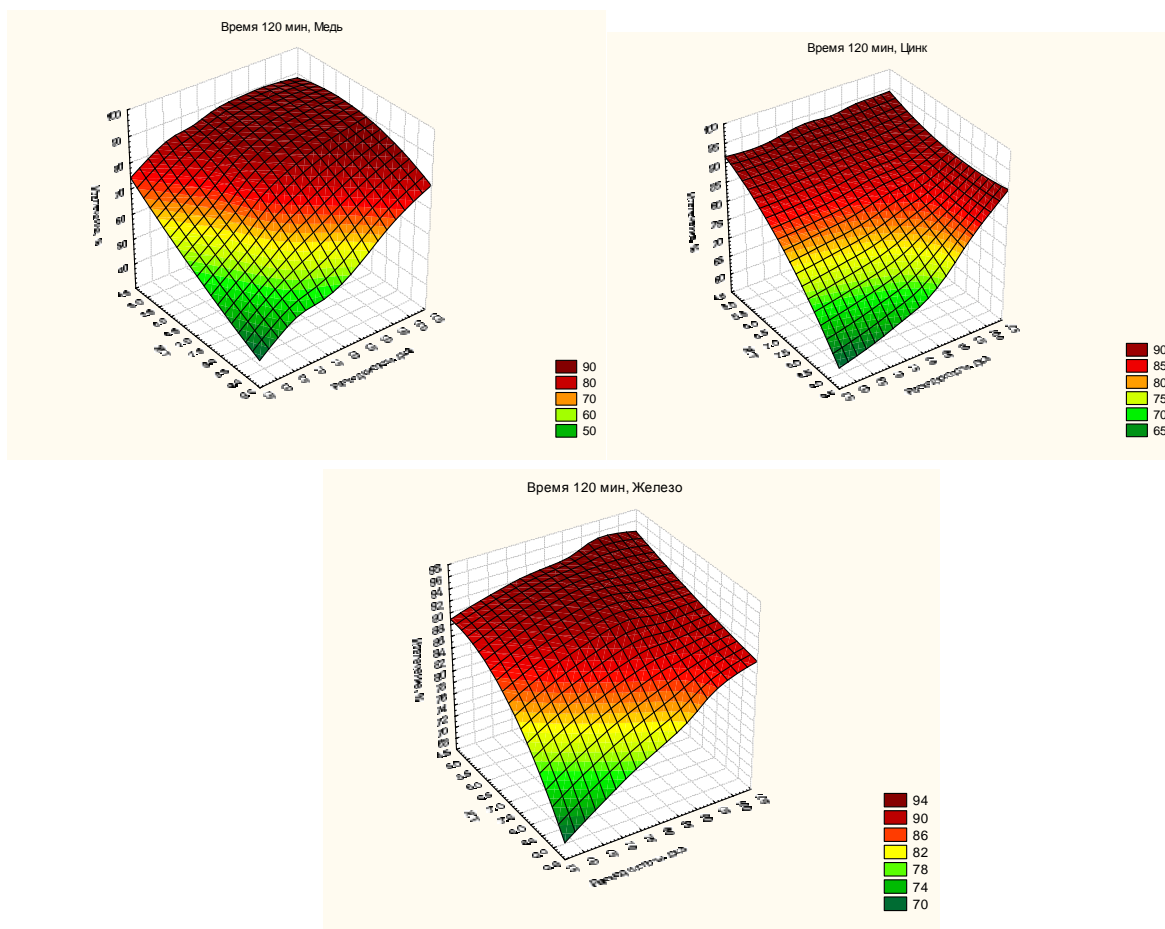


Рисунок 4. Зависимости извлечения металлов от расхода кислоты и Ж:Т при времени процесса 120 мин

Проведена оценка значимости коэффициентов приведенных полиномов, полученные значения коэффициентов R и величины критерия Фишера свидетельствуют об адекватности моделей.

Рекомендованы следующие условия ведения процесса азотнокислотного выщелачивания многокомпонентного сульфидного сырья: соотношение Ж:Т=5; исходная концентрация азотной кислоты 9,85 моль/дм³; продолжительность эксперимента 120 минут, температура 85±5 °С.

В третьей главе приведена оценка показателей кинетики азотнокислотного выщелачивания сульфидных промпродуктов с использованием математических методов, учитывая влияние следующих факторов:

- природа выщелачиваемого сульфида,
- концентрация азотной кислоты,
- площадь поверхности твердого сульфида,

- приближение системы к равновесию при насыщении жидкой фазы продуктами реакции.

Скорость процесса растворения сульфидов металлов азотной кислотой (реакции 6, 7 и 10) выражена как масса прореагировавшего вещества за определенный промежуток времени, отнесенная к площади реакционной поверхности:

$$V_i = \frac{dx_i}{Sdt} \quad (18)$$

Реакционную поверхность S можно связать с дисперсностью частиц и количеством твердого реагента (халькопирита, пирита, сфалерита) и тогда зависимость количества прореагировавшего вещества от времени можно вы-

разить как:
$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_{fi} \cdot k_{xi}}{V_{liq}^{n_i}} \cdot (n_{0i} - x_i)^{\frac{2}{3}} \cdot n_{HNO_3}^{n_i}, \quad (19)$$

где k_{xi} – константа скорости реакции; n_i – порядок реакции; n_{HNO_3}/V_{liq} – концентрация HNO_3 ; n_{0i} – исходное количество сульфида металла; x_i – количество прореагировавшего вещества; k_{fi} – постоянная, учитывающая плотность, форму, молярную массу и дисперсность частиц.

Зная зависимость количества прореагировавшего вещества от концентрации кислоты, численным дифференцированием экспериментальных данных химического анализа, отобранных в течение опыта, рассчитаны удельные скорости процессов растворения MeS (рис. 5).

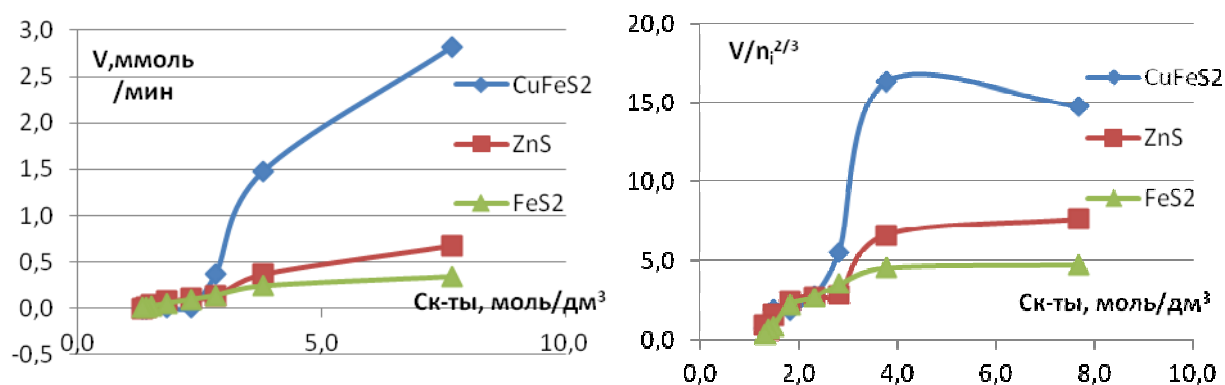


Рисунок 5. Зависимости скорости реакции и скорости, отнесенной к площади поверхности, от концентрации азотной кислоты при Ж:Т=5 и

$$V_{HNO_3}/V_{H_2O} = 60/40 \text{ } dm^3$$

При концентрации азотной кислоты около 3,3 mol/dm^3 происходит резкое изменение характера зависимости V от $C_{K-ты}$, порядка реакции по растворителю, что свидетельствует о смене режима процесса.

Скорость реакции не зависит от концентрации кислоты до определенного значения, а затем заметно снижается.

В таблице 2 представлены рассчитанные скорости (V/S) и концентрации азотной кислоты во временном интервале 20-120 мин для всех проведенных экспериментов (соотношениях Ж:Т и V_{HNO_3}/V_{H_2O}).

Таблица 2 – Расчётные значения величин для определения кинетических характеристик

Ж:Т; V_{HNO_3}/V_{H_2O}	С, моль/дм ³	X_1 , ммоль	V_1/S , ммоль/мин	X_2	V_2/S	X_3	V_3/S
9:1; 60/120	2,6	13	3,3	16	4,7	43	9,0
7:1; 60/80	3,1	12	3,9	15	5,5	38	10,6
5:1; 60/40	3,8	12	4,5	13	6,7	27	16,3
9:1; 80/100	3,8	12	3,7	15	5,0	34	11,7
7:1; 80/60	4,8	12	4,5	15	5,8	32	14,0
9:1; 100/80	5,2	12	3,9	15	5,5	33	12,0
5:1; 80/20	6,0	11	5,6	11	8,3	26	18,2
7:1; 100/40	6,5	12	5,4	15	6,7	28	14,9
5:1; 100/0	8,4	9	6,5	10	9,6	26	18,3

Выразив уравнение (19), в логарифмических координатах определили значения порядков реакций и констант скорости процессов азотнокислотного растворения сульфидов металлов (рис. 6).

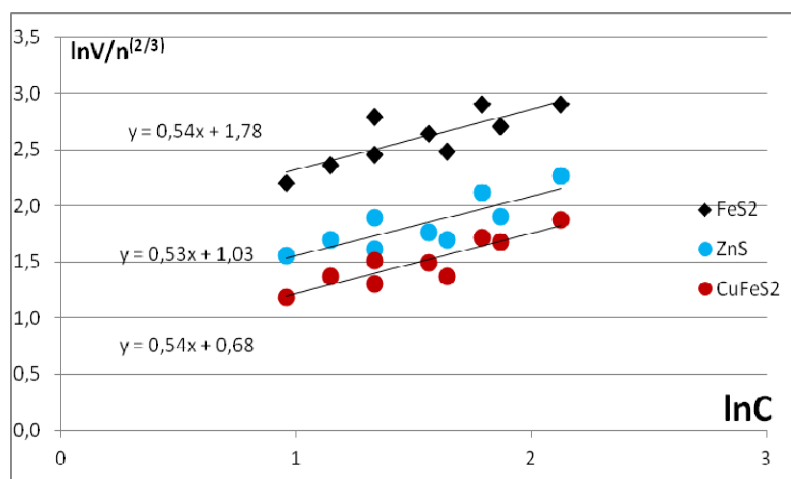


Рисунок 6. Зависимость логарифма скорости, отнесенной к площади поверхности, от логарифма концентрации азотной кислоты

Точки на графике удовлетворительно описываются прямыми линиями. Получены близкие значения порядков реакций: $n_{CuFeS_2}=0,54$, $n_{ZnS}=0,53$, $n_{FeS_2}=0,54$. Величина порядка реакции типична для кинетического режима

процесса. Близкие значения n ожидаемы, т.к. халькопирит, сфалерит и пирит обладают схожими свойствами, а, следовательно, и схожими механизмами реакций с азотной кислотой. Константы скорости реакций: $k_{\text{CuFeS}_2} = \exp(0,68) = 2$, $k_{\text{ZnS}} = \exp(1,03) = 2,8$, $k_{\text{FeS}_2} = \exp(1,78) = 5,9$.

Используя полученные значения n и k , рассчитаны возможные скорости процессов (9,10 и 13) по формально-кинетическому уравнению:

$$V_i = k_i \cdot C_{\text{HNO}_3}^{n_i} \quad (20)$$

Представленное на рисунке 7 сравнение рассчитанных значений с экспериментальными данными из таблицы 2 свидетельствует о сопоставимости полученных результатов.

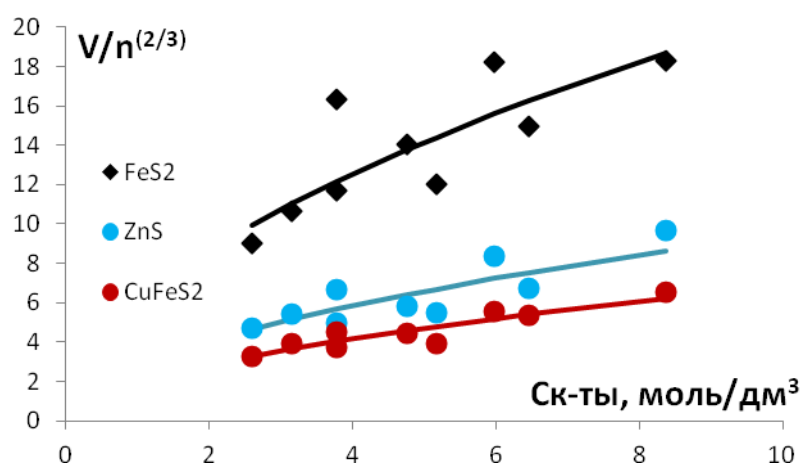


Рисунок 7. Зависимость скорости, отнесенной к площади поверхности, от концентрации азотной кислоты; точки – опытные данные, линии – расчет по формально-кинетическому уравнению

В четвертой главе приведено исследование селективного извлечения ценных компонентов из продуктивного раствора выщелачивания.

За счет высокой концентрации азотной кислоты в продуктивном растворе, даже при наличии сульфат-иона, может происходить растворение сульфата свинца.

Выявлены условия осаждения свинца в зависимости от концентраций HNO_3 , H_2SO_4 и продолжительности процесса, обеспечивающие его извлечение в осадок более 99 %.

Селективное выделение из продуктивного раствора железа осуществлено с использованием нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ), образующей с железом в кислой среде устойчивые нерастворимые комплексона-ты состава $\text{Fe}_3\text{H}_3(\text{ntph})_2$. Основным фактором, оказывающим влияние на степень перехода железа в твердую фазу является соотношение

«металл:лиганд». Наиболее полное осаждение ($> 99\%$) достигалось при $Me:L=3:2$.

Образующийся осадок после сушки может использоваться в качестве полупродукта на предприятиях черной металлургии для получения ценной железо-фосфорной лигатуры. Химический состав железосодержащего осадка представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав железосодержащего осадка, % масс.

Cu	Zn	Fe	As	Pb	P	S	Ca	Mg	Al
0,67	0,73	14,11	0,07	0,08	16,40	0,65	1,28	0,19	0,02

Изучение катодного восстановления меди проведено на модельных нитратных электролитах методом снятия поляризационных потенциодинамических кривых на потенциостате IPC – Pro M с целью выявления принципиальной возможностью ведения электроэкстракции меди из растворов, содержащих нитрат-ионы.

На рисунке 8 представлены усредненные потенциодинамические кривые, полученные при варьировании концентрации свободной азотной кислоты в электролите в интервале $5\text{--}30\text{ г/дм}^3$ при $C_{Cu}=20\text{ г/дм}^3$.

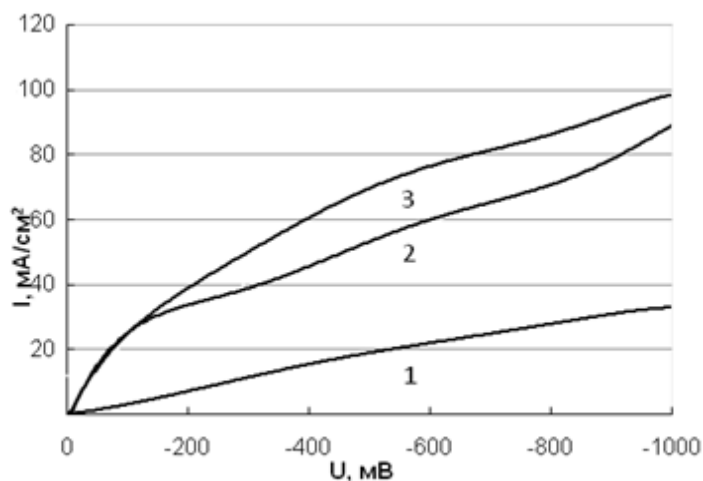


Рисунок 8. Усредненные потенциодинамические кривые при $C_{Cu}=20\text{ г/дм}^3$ и различных концентрациях HNO_3 : 1 – 5 г/дм^3 ; 2 – 15 г/дм^3 ; 3 – 30 г/дм^3

Установлено, что при низких концентрациях меди по мере повышения содержания свободной азотной кислоты происходит окисление катодного осадка, в результате чего образуются оксидные пленки, препятствующие осаждению металла.

Данные по изучению влияния температуры процесса электроэкстракции меди позволили провести расчеты, на основании которых сделан вывод о концентрационном (диффузионном) характере поляризации при восстановлении меди, поскольку при увеличении температуры электролита на рабочем электроде возникает вероятность восстановления ионов водорода.

При исследовании электроэкстракции меди варьировали плотность тока ($50-200 \text{ мА/см}^2$), концентрацию азотной кислоты ($5-50 \text{ г/дм}^3$), длительность опыта (2-8 ч). Показано, что увеличение концентрации азотной кислоты в электролите не оказывает значительного влияния на показатели процесса.

Исследовали показатели процесса на степень обеднения электролита: после каждой стадии катодный осадок снимали с поверхности электрода, снижали плотность тока и сокращали продолжительность процесса. По завершению 5 циклов электролиза суммарное извлечение меди составило 99,76 %, а ее остаточная концентрация в отработанном электролите – 120 мг/дм^3 .

С целью доизвлечения остаточного количества меди проводили сорбцию с использованием ионообменной смолы Lewatit Monoplus TP-220 в статическом режиме на реальных растворах. Общее время контакта ионита с раствором составило 3 дня. После разделения сорбента и раствора остаточная концентрация меди в последнем составила $0,005 \text{ г/дм}^3$.

Десорбция ионитов выполнена серной кислотой с концентрацией 180 г/дм^3 . Общее время десорбции – 1,5 часа. Содержание меди в десорбате составило $4,25 \text{ г/дм}^3$.

Емкость ионообменной смолы по меди и ее извлечение составили соответственно – $29,5 \text{ г/дм}^3$ и 98,15 %, при этом подтверждена высокая селективность извлечения.

Цинксодержащий раствор (до $40 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}$) по своему составу сопоставим с отработанным электролитом цинкового производства, и может использоваться при выщелачивании вельц-возгонов, тонких пылей, вторичного металлизированного сырья и др. с последующим применением полученных растворов в основном цикле цинкэлектролитного производства.

В пятой главе приведены результаты технологических исследований, проведенных в центральной лаборатории ООО «Производственная группа «Цветметтехнология», по выщелачиванию сульфидных промпродуктов в азотной кислоте с последующим постадийным селективным выделением компонентов из полученного продуктивного раствора.

Технологическая схема процесса (рисунок 9) включает следующие основные стадии:

1. Выщелачивание промпродукта азотной кислотой с получением медь- и цинксодержащего раствора, а также нерастворимого осадка, содержащего серу, свинец и благородные металлы.

Применение двухстадийного противоточного выщелачивания позволило повысить степень извлечения меди и цинка в раствор свыше 99 %, сократить расход свежей азотной кислоты до 25 %. Остаточная концентрация нитрат-ионов в продуктивном растворе снизилась до 10,5 г/дм³.

2. Улавливание выделяющихся при выщелачивании нитрозных газов с одновременной регенерацией азотной кислоты в системе газоулавливания, состоящей из трех последовательно соединенных абсорбционных колонок, наполненных водой, и барботажной санитарной колонны, заполненной 30-% раствором мочевины (карбамида).

Степень абсорбции отходящих оксидов азота составила 90,3 %, после трех циклов выщелачивания в первой абсорбционной колонке удалось достичь концентрации нитрат-ионов 6,1 моль/дм³.

3. Осаждение из полученного продуктивного раствора железа с применением нитрилтриметиленфосфоновой кислоты: в осадок извлекали более 99 % Fe.

4. Электроэкстракция меди с получением катодного осадка.

Выход по току меди составил 92 %, расход электроэнергии 3100 кВт*ч/т катодного осадка.

5. Сорбция остаточной меди на ионообменной смоле Lewatit Monoplus TP-220.

Общее извлечение меди на данной стадии составило 98,91 %.

Рассчитаны материальные балансы технологической схемы по отдельным операциям с определением расхода реагентов и количества образующихся полупродуктов и продуктов.

Результаты проведенных технологических исследований предложены для выполнения технико-экономического обоснования проекта и разработки технологического регламента опытно-промышленной установки.

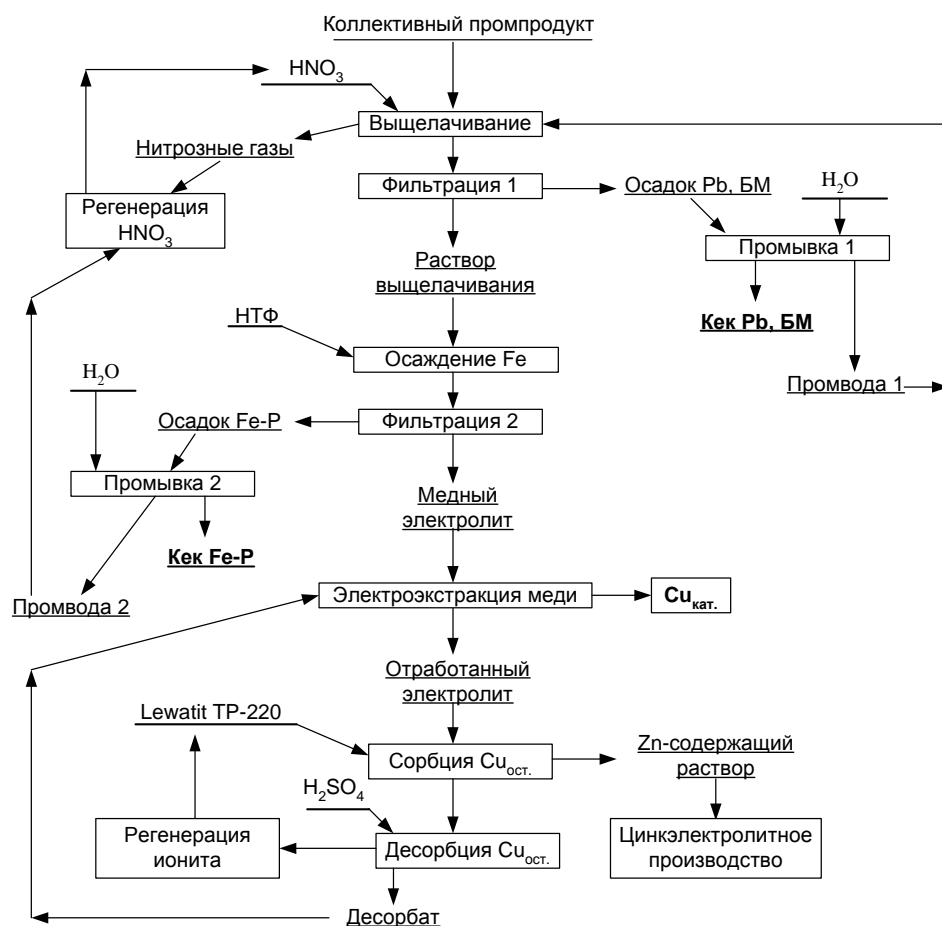


Рисунок 9. Технологическая схема переработки многокомпонентных сульфидных промпродуктов

Общие выводы

1. Азотнокислотное выщелачивание многокомпонентных сульфидных промпродуктов отличается высоким тепловым эффектом протекающих химических реакций, возможностью утилизации отходящих нитрозных газов с регенерацией азотной кислоты, высокой скоростью окисления сульфидов металлов.

2. Термодинамический анализ показал, что полный перевод сульфидной серы медно-цинкового сырья в сульфатную форму возможен при окислительном потенциале системы более 0,9 В.

3. Методами математического планирования эксперимента установлено, что максимальное извлечение меди и цинка в раствор при азотнокислотном выщелачивании коллективных промпродуктов достигается при соотношении Ж:Т=5, концентрации азотной кислоты 9,85 моль/дм³, продолжительности процесса не менее 2 часов.

4. Наиболее существенными факторами, влияющими на скорость процесса, являются тип сульфида, площадь его поверхности, концентрация азотной кислоты.

Частные порядки реакций взаимодействия пирита, халькопирита и сфалерита с азотной кислотой сопоставимы и равны 0,5; константы скорости процессов растворения определены равными $k_{\text{FeS}_2} = 5,9$; $k_{\text{CuFeS}_2} = 2,0$; $k_{\text{ZnS}} = 2,8$. Это указывает на то, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

5. При использовании нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) железо количественно переходит в осадок на 99,6 % в форме $\text{Fe}_3\text{H}_3(\text{ntph})_2$, содержащий 14,11 % Fe и 16,40 % P, который пригоден для получения железо-фосфорной лигатуры.

6. При электроэкстракции меди из смешанных сульфатно-нитратных электролитов (5 стадий, плотность тока 50-200 мА/см², продолжительность процесса 2-8 ч) осаждали более 99 % меди, ее остаточная концентрация не превышала 120 мг/дм³, выход по току – 92 %, расход электроэнергии 3100 кВт*ч/т катодного осадка.

7. Применение сорбции на катионной смоле Lewatit Monoplus TP-220 обеспечило селективное извлечение меди из отработанного электролита на 98,15 %.

8. Цинксодержащий раствор может использоваться при выщелачивании вельц-возгонов, тонких пылей, вторичного металлизированного сырья и др. с последующим применением полученных растворов в основном цикле цинкэлектролитного производства.

9. Укрупненно-лабораторные технологические исследования по выщелачиванию сульфидных промпродуктов в азотной кислоте с последующей переработкой получаемого раствора подтвердили ранее установленные показатели ведения процессов разработанной технологической схемы.

Опробованная при проведении технологических исследований схема двухстадийного противоточного выщелачивания позволила увеличить степень извлечения меди и цинка в раствор свыше 99 %.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Карелов С.В., Рогожников Д.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Исследование селективного выделения свинца из азотнокислых растворов комплексной переработки многокомпонентного вторичного сырья цветных металлов // Научно-технический вестник Поволжья. 2011. № 1.

2. Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Способы утилизации отходящих нитрозных газов// Современные проблемы науки и образования. 2011. № 6. URL: www.science-education.ru/100-4941 (дата обращения: 29.10.2012).

3. Семун Н.Ц., Мамяченков С.В., Рогожников Д.А. Комплексная переработка пиритных концентратов ГОК «Эрдэнэт» // Металлург. 2013. № 1.

4. Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Технология гидрометаллургической переработки сложного многокомпонентного сульфидного сырья// Металлург. 2013. № 3.

Другие публикации:

1. Карелов С.В., Сергеев В.А., Антонович Ю.Ф., Рогожников Д.А. Переработка техногенных свинецсодержащих отходов цинковых предприятий с получением товарного металлического свинца // Научные труды XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. В 2-х частях. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. Ч. 2. С. 135-137.

2. Рогожников Д.А. Исследование селективного извлечения цветных металлов из электронного лома // Сборник научных трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения». М: МИСиС, 2010. С. 60-62.

3. Карелов С.В., Рогожников Д.А., Анисимова О.С., Мамяченков С.В. Гидрометаллургическая переработка многокомпонентных техногенных отходов с селективным извлечением цветных металлов // I Международная интерактивная научно-практическая конференция «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 140-141.

4. Рогожников Д.А. Проблемы комплексной гидрометаллургической переработки многокомпонентных техногенных растворов // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физи-

ко-химия и технология неорганических материалов». М: ИМиМ им. А.А. Байкова РАН, 2011. С. 72-73.

5. Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Рогожников Д.А. Технология переработки сульфидных медных концентратов с использованием азотной кислоты // Материалы Международной научно-практической конференции «XXI век: инновационные технологии в металлургии. Проблемы. Перспективы». Усть-Каменогорск, 2012. С. 77-78.